

## <報文> 靱性チタンの製造について

著者	佐藤 知雄, 金子 秀夫, 須藤 一
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	7
号	1/2
ページ	49-53
発行年	1951-10-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32066">http://hdl.handle.net/10097/32066</a>

# 靱性チタンの製造について

佐藤 知雄\* 金子 秀夫\*\* 須藤 一\*\*\*

Preparation of Malleable Titanium. By Tomo-o SATO, Hideo KANEKO and Hajime SUTO.

In America, many wonderful properties of ductile titanium have been unveiled and its production has been industrialized. But, in Japan, the study on titanium has been very poor. We attempted to prepare ductile titanium from  $\text{TiO}_2$  and determined the conditions for its preparation. First, we made  $\text{TiCl}_4$  by heating the mixed powder of  $\text{TiO}_2$  and carbon in the stream of dry  $\text{Cl}_2$  gas under various conditions. Next, by Hunter process, we obtained metallic Ti of 99.23% purity. And then, we tried a modified Kroll process, by which we reduced  $\text{TiCl}_4$  with molten Mg in  $\text{H}_2$  atmosphere, but could not prepare ductile titanium. At last, we succeeded in making ductile titanium by iodide process. (Received June 30, 1951)

## 1. 緒 言

靱性チタンは軽くて強く而も耐蝕性が大きい特長を有しておるので、金属材料として劃期的なものと期待されておる。我國に於ても最近漸くこの方面の研究が着目されるに至り、<sup>1)~5)</sup> 筆者等も又チタンに關する綜合的研究を行つて來たが、本報に於ては靱性チタンの製造の經過について報告する。

## 2. $\text{TiO}_2$ の鹽化過程

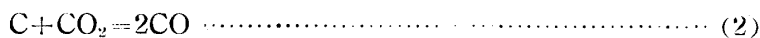
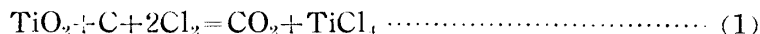
靱性チタンを得るには先づ  $\text{TiCl}_4$  を作る。 $\text{TiCl}_4$  の製造法には種々あるが、その中最も容易なものは高温において  $\text{TiO}_2$  と炭素粉末の混合物に鹽素を通じて鹽化を行う方法である。依つて、先づこの方法により  $\text{TiCl}_4$  を製造する諸條件を決定するための實驗を行つた。

### 1) 装 置<sup>6)</sup>

炭素と  $\text{TiO}_2$  の混合物を充分乾燥して反應管に入れ、これに乾燥した鹽素を通じ、得られた  $\text{TiCl}_4$  をコンデンサーに導いて凝縮し刻度受器に受けた。 $\text{TiCl}_4$  はグリースを侵すため、装置にはすり合せキャップを使用することが出來ず、ゴム管又はゴム栓を使用した。

### 2) 炭素と $\text{TiO}_2$ の配合率

化學用  $\text{TiO}_2$  と炭素粉末を種々の割合に混合し、 $800^\circ\text{C}$  において 2 hr 鹽化を行つた結果、反應分の重量比は  $\text{C} : \text{TiO}_2 = 19 : 81 \sim 20.5 : 79.5$  であることを知つた。今この鹽化が



なる反應式で表わされるとして、 $800^\circ\text{C}$  における理論的な配合比を計算すると  $\text{C} : \text{TiO}_2 = 21.1 : 78.9$  となり、上記の實驗値はこれより僅かに少い値を示しておる。これはガスの流動中に起る反應のため (2) の反應が完全に進行しないためと考えられるものであつて、實際の配合は計算量でよい。なお上記反應式から低温度程少量の炭素配合量でよいことが推知される。

### 3) 反 應 温 度

次に重要なことは鹽化温度の決定である。化學用  $\text{TiO}_2$  に 20% の化學用活性炭を混合したもの

\* 東北大學教授 金属工學科 選鑛製鍊研究所兼勤 工學博士

\*\* 東北大學助教授 金属工學科勤務 工學士

\*\*\* 東北大學大学院特別研究生 工學士

1) 石野、小川、寺島：電化、8 (1950)、140.

2) 淺田、川西、吉田、永井、菊池：昭和26年度日本金属學會東京大會にて發表

3) 高尾、高橋、草道、馬淵：同上

4) 西村、久島、森山、龜井、井本：同上

5) 竹内、桐原：同上

6) 佐藤：金属誌、14 A、(1950)、26参照。

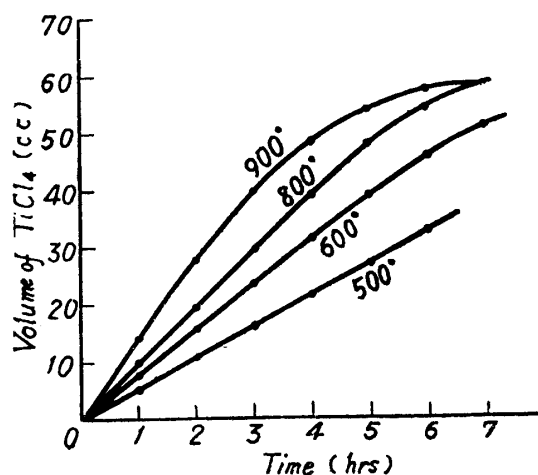


Fig. 1 Yielding Velocity Curves Showing the Effect of Temperature.

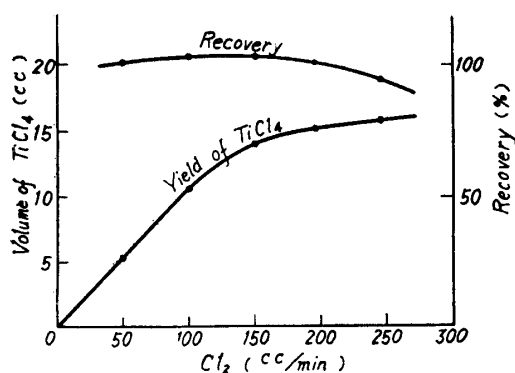


Fig. 2 Effect of  $\text{Cl}_2$  Flow on the Yield and Recovery of  $\text{TiCl}_4$  at  $600^\circ$ .

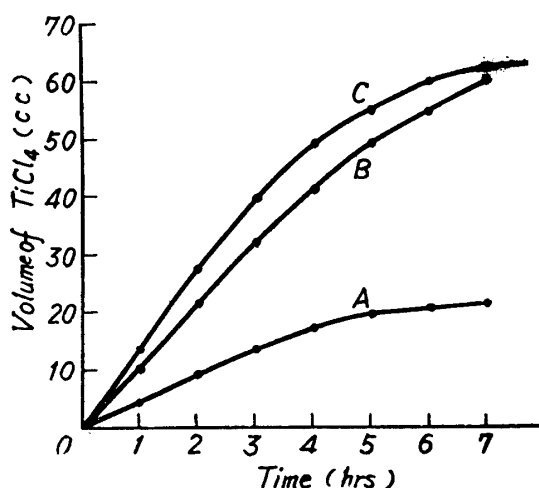


Fig. 3 Effect of the Sort of  $\text{TiO}_2$  on the Yield of  $\text{TiCl}_4$ .

を60gづゝ秤量して、内径45mmの反応管に入れ、毎分50ccの塩素を流し、種々なる温度で鹽化を行つて、得られた $\text{TiCl}_4$ の量を受器に附した目盛によつて読みとりその生成速度を調べた。

反應は $400^\circ\text{C}$ 附近から始まり $500^\circ\text{C}$ 以上で著しく進行する。今 $500^\circ\text{C}$ 以上の反應結果を示せばFig. 1の如くなる。これに依れば $800^\circ\text{C}$ 以上において生成速度の増加が緩慢になることがわかる。

#### 4) 鹽素の流速

次に鹽素の流速の影響を實驗した。反應管の温度を $600^\circ\text{C}$ とし、鹽素の流速を種々に變化して、捕集された $\text{TiCl}_4$ の量(1hrに付き)と流速との關係を得た。Fig. 2はこれを示す。圖には流速と捕集率との關係も示してある。この結果から直径45mm程度の反應管に對しては120~180ccの流速が最も適當と思われたので、以下の實驗においては $600^\circ\text{C}$ 、150cc/min  $\text{Cl}_2$ を採用した。

#### 5) $\text{TiO}_2$ の種類

市販純 $\text{TiO}_2$ はその粒度に種々の差があり、その見掛比重も大いに異なる。Photo. 1はこの様子を

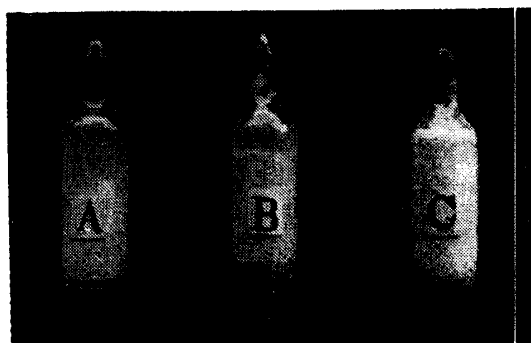


Photo. 1 Titanium Dioxide.

A: inactive,  
B: active,  
C: most active.

示したもので、何れも化學用最純の $\text{TiO}_2$ を6gづゝ同形のガラス容器に入れたものであるが、その見かけの體積においてはAはCの殆んど半分である。Fig. 3はこれ等を原料として用いた場合の生成量を示し、Aに比してCが遙かに優れておることがわかる。

#### 6) 炭素粉末の種類

$\text{TiO}_2$ と同じく炭素粉末の種類も亦 $\text{TiCl}_4$ の生成速度に大きな影響を與える。Fig. 4はその様相を示したものである。但しこの場合、見掛比重が最大の油煙は木炭粉末よりも反應速度が小さく工業的には木炭が最も實用的である。

## 7) 反応促進剤

Priesz<sup>7)</sup> は Ce, Zr, Mn その他稀土類の鹽化物或は酸化物を以上の反応系に添加すれば, 300°C で反応が起ると報告している. 依つて筆者等は 2~8%  $\text{MnCl}_2$  を添加して前記の処理を行つたが, 殆んどその効果を認めることが出来なかつた.

## 8) 團塊の製造について

工業的に多量の  $\text{TiCl}_4$  を製造するには  $\text{TiO}_2$  と C の混合粉末に澱粉又はタール等を粘結剤として用いて團塊を作り, 反応を促進せしめることが考えられる. このため次のごとき実験を行つた.

即ち 20% C の混合粉末 10g に 3cc の水と 0.1~1.0g の澱粉を加えて, ねり合せ 17kg の壓力を加えて直径 1cm 高さ 1.2cm の圓筒形團塊を作り, 100°C で豫備乾燥した後 900°C で真空乾燥したものの壓縮に依る破壊強度を測定して Fig. 5 のごとき結果を得た. これに依れば澱粉添加の影響は著しくないで, 水を粘結剤として種々なる大さの團塊を作り, 直径 25mm の反応管に入れて鹽化を行つた所, 直径 1cm 程度の團塊は粉末のままより 50% 程度反應速度を増し最適條件であることが判つた.

9)  $\text{TiCl}_4$  の蒸溜精製

通常  $\text{TiO}_2$  は不純物として  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等を含むが, これ等の不純物は何れも鹽化處理中に鹽化物となり  $\text{TiCl}_4$  に混じて来る. 又多量の遊離鹽素を吸収して黄色に着色し, 或はゴムを侵して赤色硫化物が混入することもある. これ等は蒸溜によつて簡単に精製することが出来る. 即ち不純  $\text{TiCl}_4$  の溫度を上げると, 先づ遊離鹽素及び  $\text{SiCl}_4$  に富む蒸氣が蒸發し, 沸點が 135°C に到れば純  $\text{TiCl}_4$  が溜出する. 殘量が 10% 程度になれば蒸溜を中止し殘液を次回に廻す. 尙一層高純度のものを得るには Na-アマルガム又は金屬銅粉末を加えれば有効である. Table 1 は  $\text{TiCl}_4$  の純度が繰返蒸溜によつて向上する様子を示したものである.

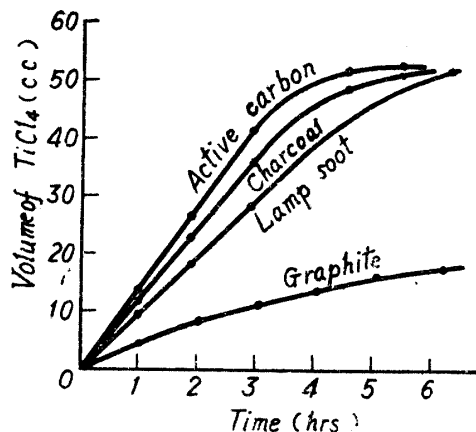


Fig. 4 Effect of the Sort of Carbon on the Yield of  $\text{TiCl}_4$ .

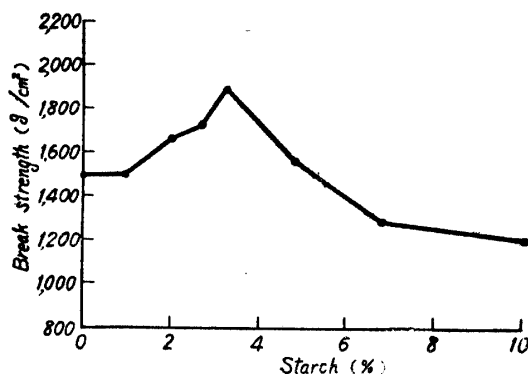


Fig. 5 Strength of  $\text{TiO}_2$  Lump Containing Starch.

Table 1 Impurities in  $\text{TiCl}_4$ .

	$\text{SiCl}_4$ (%)	$\text{FeCl}_3$ (%)
Raw $\text{TiO}_2$	( $\text{SiO}_2$ 0.78)	( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1.39)
As chlorinated	0.055	0.064
After the 2nd distillation	0.0079	0.0016
After the 4th distillation	trace	0.0008

## 3. 靱性チタンの製造

1) Naによる  $\text{TiCl}_4$  の還元

Hunter 法<sup>8)</sup> とも言われ鐵製ボンベ中に Na と  $\text{TiCl}_4$  を入れて密閉し, 赤熱してチタンを得る方法である. 著者等はこの方法を試みたが, その結果 650°C 以下の溫度では殆んど金屬チタンは得られず, 750°C 附近では收率 50% 程度で尙多量の金屬ナトリウムが殘存し, 水洗處理は極めて危険であつた. 又 850°C 以上になれば熔融した NaCl が固結して取出すのに不便であり, 結局 800°C 附近が適當である. かくして得られたチタンの純度を Table 2 に示す. これは粗チタン

7) Priesz, O.: German Pat. 334, 248; 334, 249 (1917).

8) Hunter, M. A.: J. Am. Chem. Soc. 32 (1910), 330.

Table 2 Purity of Titanium Reduced by Hunter Process.

	Fe	Al	Si	C	Ti
Wt. %	0.01	0.04	0.09	0.39	99.28

としては充分であるが、この程度では焼結しても靱性のあるものは得られなかつた。

## 2) Kroll 法

中性雰囲気中で  $\text{TiCl}_4$  を Mg に依り還元して靱性チタンを得る方法であるが、吾が國

に於ては高純度の不活性ガスを得ることが困難である。依つて筆者等は雰囲気として水素を用いて実験を行つた。この場合  $\text{TiCl}_4$  は Mg に依つて還元される外、水素に依つても還元されて反応管上部の冷所に低級鹽化チタンとして針狀に發達して收率を下げる。この方法に依つて得た反應生成物を水、稀鹽酸、アルコールで洗滌乾燥して粉末チタンを得たが、これを焼結した所充分な靱性を示さなかつた。

## 3) 沃化チタンの熱解離

この方法は最初 Van Arkel, DeBoer,<sup>9)</sup> De Boer, Fast<sup>10)</sup> に依つて試みられ、その後 Fast<sup>11)</sup> により詳細に研究された。最近 Compell<sup>12)</sup> 及び Gonser<sup>13)</sup> 等により發達し最も容易に高純度チタンを得る方法と考えられておる。著者等はこれ等の結果を検討し特別の工夫を施して実験を行つた。即ち耐熱硝子の反應管中に粗チタンと沃度を別々に入れ、管中には  $20\mu$  のタングステン線條を張り、沃度の部分は寒剤にて冷却し粗チタンの部分は加熱しつゝ真空に引く。真空度が  $10^{-4}\text{mm Hg}$  以上に達したならば反應管を熔封する。然る後沃度の部分を加熱して蒸發させると粗チタンと反應して反應管は  $\text{TiI}_4$  で充たされる。この反應管全體を電氣炉中に入れ、管中のタングステン線條に電流を通じて高温度に加熱すれば、熱解離して生じたチタンの結晶がこの線上に成長する。Fast<sup>11)</sup> は反應管を  $150\sim 200^\circ\text{C}$  に加熱した時チタン結晶の生長速度に第一の極大點が現れ、 $300^\circ\text{C}$  附近では反應が殆んど停止し、 $450^\circ\text{C}$  以上になれば再び生長すると言つておる。よつて著者は炉を  $200^\circ\text{C}$  に保つて爾後の実験を行つた。この方法に依り 90% 以上の冷間加工に耐える純靱性チタンを製造することに成功した。

A) 線條の溫度 線條の溫度を  $900^\circ\text{C}$  より  $1,400^\circ\text{C}$  まで變化させた所、Fig. 6 に示す

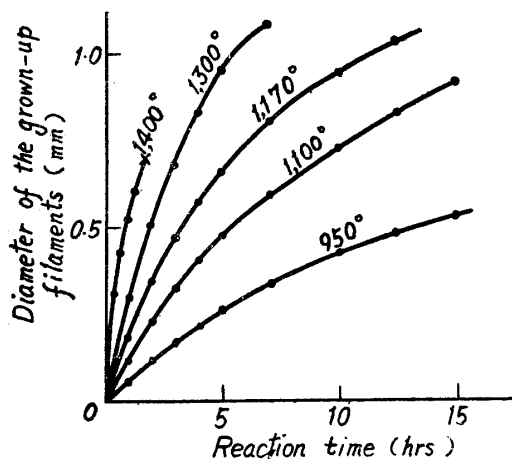


Fig. 6 Growth of Filament at Various Temperatures.

ごとく溫度を上昇すればチタン結晶の附着するための線條の直径の増加は著しく速かとなる。然し  $\text{TiI}_4$  の赤色蒸氣のため溫度の觀測が困難となり斷線することがある故、 $1,400^\circ\text{C}$  以上の實驗は中止した。

B) 原料チタンが線條の成長速度に及ぼす影響 原料チタンが線條の成長速度に及ぼす影響を見るため、次の6種の原料チタンについて実験を行つた。(イ) Hunter 法で作つたチタン。(ロ) 1回使用後洗滌した再生チタン。(ハ) Hunter 法で作つたチタン粉末を空氣中に1日放置したもの。(ニ) 同じく3日放置したもの。(ホ) 加水分解して白濁を生じた  $\text{TiCl}_4$  を原料として作つた不純チタン。(ヘ) テルミット法に依り得られたチタン。

- 9) Van Arkel, A. E. and De Boer: Z. anorg. allg. Chem. 148 (1925), 345.
- 10) De Boer and J. D. Fast: Z. anorg. allg. Chem. 153 (1926), 1.
- 11) Fast, J. D.: Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 42.
- 12) Compell, I. E., R. E. Jafee, J. M. Blockelt and B. W. J. Gonser: Trans. Electrochem. Soc. 93 (1948), 271.
- 13) Gonser, B. W.: Metall Prog. 55 (1949), 193.

この結果は Fig. 7 に示すごとくで、縦軸は線條の直径である。かくのごとく原料チタンの種類の影響は著しく、粗チタンの貯蔵には酸化防止が極めて必要である。

C) 沃度の量と反応速度 沃度の添加量は一般に  $TiI_4$  の当量よりも少くてよい。それは  $TiI_4$  の熱解離によつて生じた沃度が再び原料チタンと結合して  $TiI_4$  を作るからである。原料チタンに添加した沃度の量と解離チタンの成長速度の間には Fig. 8 に示す如き関係がある。即ち沃度を多量に用いる程成長速度は大であるが、沃化物の蒸気の濃い着色のため線條温度の外部からの測定が困難となる。

D) 線條の成長と反応温度 反應管の温度を  $200^\circ C$  附近に保つても、温度に部分的な高低があると  $TiI_3$ ,  $TiI_2$  等を生じ、これ等の蒸気圧は低いので線條の成長は或る程度以上進行しなくなる。然し乍らこれ等低級沃化物が再び分解して  $TiI_4$  を生ずる温度即ち  $450^\circ C$  以上に反應管を加熱する時は線條の太さを無制限に成長させることが出来る。

E) 成長チタンの表面状況 以上のごとくして成長させた金属チタンは生成条件によつて表面状態が著しく異なる。即ち線條温度が低温程銀白色の滑かな表面を保つて成長するが、 $1,400^\circ C$  附近より粗面となり、 $1,350^\circ C$  に到れば粗大結晶の集つた粗鬆狀の線となる。Photo. 2 はこれを示したものである。

F) 純 度 以上のごとくして得られた金属チタンの純度を Table 3 に示す。W は線

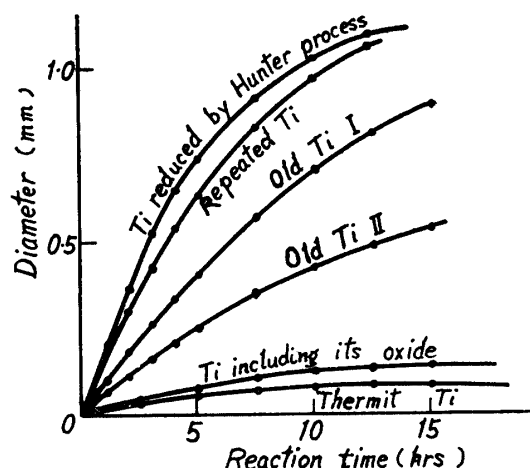


Fig. 7 Effect of the Sort of Raw Material on the Growth of Filament.

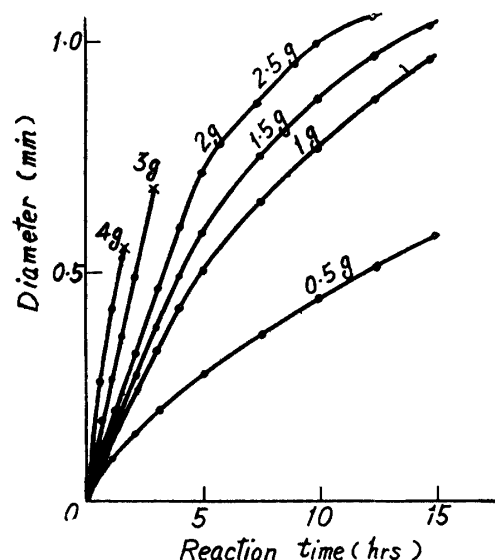


Fig. 8 Effect of the Quantity of Iodine on the Growth of Filament.

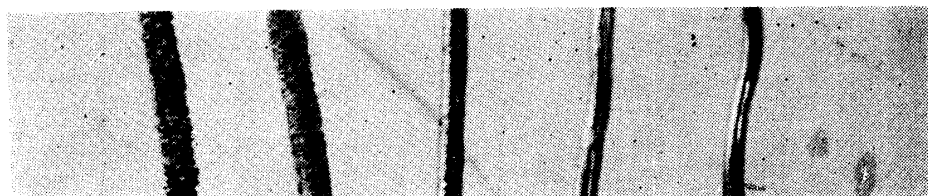


Photo. 2 Grown up Titanium Wire.

條から混入したものである。このチタンは成長線のまゝ、90%以上の冷間加工を施すことが出来、細線又は箔とすることが容易である。

Table 3 Purity of Titanium Obtained by Iodide Process.

	Fe	Si	W	Ti
Wt %	0.05	0.07	0.02	99.7

尙本研究は文部省科学研究費の補助によつて行はれたことを附記し謝意を表する。